

氏 名	なかむらしんじ 中村新治
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2828 号
学位授与の日付	平 成 16 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	固体 NMR による炭素 ¹³ スピン磁化移動法の開発と包接化合物への応用

論文調査委員	(主 査) 助教授 竹腰清乃理	教授 寺嶋正秀	教授 寺尾武彦
--------	--------------------	---------	---------

論 文 内 容 の 要 旨

固体試料の核磁気共鳴法 (NMR) を用いた分子構造解析では、双極子相互作用による磁化移動を用いることが多く、これまでさまざまな理論的実験的研究が行われてきた。2つの核スピン間の双極子相互作用の大きさは核スピン間の距離の $^{-6}$ 乗とスピンの磁気回転比の積に比例するために、磁気回転比の大きい水素核スピン間における磁化移動を観測することで、固体内の nm $\sim\mu$ m 程度までの距離情報を得ることができる。また、¹³C のような磁気回転比の小さい核スピン間の磁化移動からは、Å $\sim$ nm 程度の距離情報を得ることが可能である。本論文の第2章において、申請者は3、4章の研究に共通する¹³C-¹³C 磁化移動に関わる理論、特に、¹H 駆動法による磁化移動に関する理論の展開を行った。

第3章では、コール酸 (CA) チャンネルによる γ -バレロラクトン (VAL) 光学異性体の光学分割の機構を¹³C-¹³C 磁化移動測定により研究した結果を詳述している。ラセミ体 VAL の CA による光学分割では、38%e.e. で (S)-(−)-VAL (S 体) (他方の光学異性体は (R)-(−)-VAL (R 体)) を包接することが知られている。また、X 線回折法による研究から、CA チャンネル内で VAL 光学異性体は一次元配列を形成することも知られている。申請者は、CA/VAL 包接化合物の¹³C MAS (マジック角試料回転, MAS) NMR スペクトルを測定して、異なる相対強度の4本の VAL メチル¹³C 信号を観測し、メチル¹³C スピンの間での¹³C-¹³C 磁化移動を観測することで、CA チャンネル内の4種類の VAL 分子の帰属を行った。解析の結果、4本の VAL メチル¹³C の信号強度は S 体と R 体のランダムな包接過程を仮定した計算では再現することができなかったが、光学異性体の包接確率が直前に包接された光学異性体の種類に依存する一次マルコフ過程による包接過程を仮定することでうまく再現できた。これをさらに確かめるために隣接する VAL 間の詳細な¹³C-¹³C 磁化移動実験を行い、VAL 配列は一次マルコフ過程で記述される結果を得た。得られた S 体および R 体が連続して包接される確率はそれぞれ83%と50%であった。この大きな値は、一旦 S 体が包接されると他の S 体が包接されやすくなることを表している。光学異性体の S 体/R 体比に依存して、CA 分子の尾部にある¹³C の化学シフトと線幅が変化することから分子認識の機構として、CA 分子の尾部の立体構造の変化が光学分割に重要であると結論づけた。

第4章では、申請者が開発した高速 MAS 試料回転下での¹³C-¹H 双極子駆動による¹³C-¹³C 磁化移動法の開発について、理論と実験結果を詳述している。申請者は、¹³C-¹³C 磁化移動法として、RIR 法 (Resonant Interference Resonance) と DARR 法 (Dipolar-Assisted Rotational Resonance) という MAS 下での¹³C-¹³C 双極子相互作用のリカップリング法を開発した。これらの手法は、遠い炭素核間の距離情報を得ることの大きな妨げになる¹³C 磁化の速い減衰を引き起こす¹³C への RF 照射を必要としないという特徴を持つように開発したものである。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

固体試料の核磁気共鳴法 (NMR) を用いた分子構造解析では、双極子相互作用による磁化移動を用いることが多く、これまでさまざまな理論的実験的研究が行われてきた。水素核スピン間における磁化移動を観測することで、固体内の nm $\sim$

μm 程度までの距離情報を得ることができる。また、 ^{13}C のような磁気回転比の小さい核スピン間の磁化移動からは、 $\text{\AA}$ ~ nm 程度の距離情報を得ることが可能である。本論文の第 2 章において、申請者は 3, 4 章の研究に共通する ^{13}C - ^{13}C 磁化移動に関わる理論、特に、 ^1H 駆動法による磁化移動に関する理論の展開を行った。

第 3 章では、コール酸 (CA) チャンネルによる γ -バレロラクトン (VAL) 光学異性体の光学分割の機構を ^{13}C - ^{13}C 磁化移動測定により研究した結果を詳述している。ラセミ体 VAL の CA による光学分割では、38% e.e. で (S)-(−)-VAL (S 体) (他方の光学異性体は (R)-(−)-VAL (R 体)) を包接することが知られている。申請者は、CA/VAL 包接化合物の ^{13}C MAS (マジック角試料回転, MAS) NMR スペクトルを測定して、異なる相対強度の 4 本の VAL メチル ^{13}C 信号を観測し、メチル ^{13}C スピンの間での ^{13}C - ^{13}C 磁化移動を観測することで、CA チャンネル内の 4 種類の VAL 分子の帰属を行った。解析の結果、4 本の VAL メチル ^{13}C の信号強度は S 体と R 体のランダムな包接過程でなく、直前に包接された光学異性体の種類に依存する一次マルコフ過程であることを示した。得られた S 体および R 体が連続して包接される確率はそれぞれ 83% と 50% であった。この大きな値は、一旦 S 体が包接されると他の S 体が包接されやすくなることを表している。光学異性体の S 体/R 体比に依存して、CA 分子の尾部にある ^{13}C の化学シフトと線幅が変化することから分子認識の機構として、CA 分子の尾部の立体構造の変化が光学分割に重要であると結論づけた。

第 4 章では、申請者が開発した高速 MAS 試料回転下での ^{13}C - ^1H 双極子駆動による ^{13}C - ^{13}C 磁化移動法の開発について、理論と実験結果を詳述している。申請者は、 ^{13}C - ^{13}C 磁化移動法として、RIR 法 (Resonant Interference Resonance) と DARR 法 (Dipolar-Assisted Rotational Resonance) という MAS 下での ^{13}C - ^{13}C 双極子相互作用のリカップリング法を開発した。これらの手法は、遠い炭素核間の距離情報を得ることの大きな妨げになる ^{13}C 磁化の速い減衰を引き起こす ^{13}C への RF 照射を必要としないという特徴を持つように開発したものである。

このように申請者は、長距離秩序が無いために回折法では決定が困難な包接体中の光学異性体の配列の決定という問題に対して、固体 NMR の特徴を生かした測定を考案し、実際に配列を決定した。このような研究はこれまでにはなく、得られた結果は分子認識機構にたいする貴重な知見を与えている。また、固体の構造解析に有用な ^{13}C - ^{13}C 磁化移動法の新しい方法としての ^{13}C - ^1H 双極子駆動法を提案し、2 種類の手法を開発した。これらの方法は既存のラジオ波駆動法による磁化移動法の欠点を克服しているもので、今後、生体分子の構造解析に応用されると期待される。このように、本論文を博士 (理学) の学論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。